

Резонансный поглотитель на основе тонких пленок J-агрегатов псевдоизоцианина

Р.В.Марков*, З.М.Иванова**, А.И.Плеханов*, Н.А.Орлова**, В.В.Шелковников**

Получены нанометровые пленки J-агрегатов N-алкил-замещенных псевдоизоцианинов путем центрифугирования органического раствора красителя на стеклянной подложке. Исследованы оптические и нелинейно-оптические свойства этих пленок. Показано, что данные пленки обладают высоким оптическим качеством на площади размером более 30 × 30 мм и высокой фотохимической стабильностью. Особенностью таких пленок является эффективное насыщение поглощения в максимуме экситонного поглощения агрегатов. Измеренный порог радиационного разрушения пленок составил 5 МВт/см². С помощью Z-сканирования и метода пробного поля исследована дисперсия оптической нелинейности пленок вблизи J-пика. Такие пленки могут быть использованы как двумерные оптические переключатели, управляемые светом.

Ключевые слова: тонкие пленки, J-агрегаты, кубическая восприимчивость.

1. Введение

Для будущих информационных сетей, обеспечивающих скорость передачи информации порядка 1 Тбит/с, необходимы оптические переключатели с субпикосекундными временами отклика. Такие устройства для демультиплексирования сигналов могут быть созданы на основе неорганических полупроводниковых материалов [1–3]. В работе [4] предлагалось для демультиплексирования пикосекундных солитонов использовать устройство на основе волноводов с отрицательной и положительной дисперсией. Недавно в работе [5] было показано, что с помощью тонкой пленки J-агрегатов скварилиевого красителя можно осуществить терагерцовое демультиплексирование световых сигналов посредством преобразования последовательности (с частотой следования 1 ТГц) фемтосекундных импульсов в пространственно разделенные пучки.

Для пленочных материалов, применяемых в качестве двумерных оптических переключателей, помимо большой и малоинерционной оптической нелинейности требуется высокое оптическое качество пленки на большой площади (несколько десятков квадратных миллиметров).

В данной работе методом центрифугирования растворов новых синтезированных замещенных цианиновых красителей получены и исследованы нанометровые пленки J-агрегатов, устойчивые при комнатной температуре и имеющие хорошее оптическое качество на площади размером 30 × 30 мм.

2. Получение пленок J-агрегатов и их оптические свойства

Для получения пленок J-агрегатов использовался краситель 1,1'-диэтил-2,2'-дианин иодид (псевдоизоцианин (PIC)). Характерной особенностью J-агрегатов является то, что при агрегации молекул красителя появляется новая узкая полоса поглощения вблизи 585 нм (J-пик), смещенная в низкочастотную сторону относительно полосы поглощения мономера в области 550 нм. J-агрегаты могут представлять собой вытянутые нитевидные структуры [6–8] либо иметь вид мицелл [9]. Такие макроагрегаты содержат до десяти тысяч молекул красителя.

Оптические свойства молекулярных агрегатов отличаются от оптических свойств отдельных молекул и кристаллов. Из-за диполь-дипольной связи оптическое возбуждение отдельной молекулы может быть передано другим молекулам в агрегатах, т. е. возбуждение становится делокализованным. Поскольку возбужденные состояния J-агрегатов являются коллективными состояниями, то для них характерна большая оптическая нелинейность ($\chi^{(3)} \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ ед. СГС [10–13]).

Для практического использования J-агрегатов необходимо иметь стабильные и хорошо воспроизводимые образцы. В настоящее время известны способы получения J-агрегатов в водных растворах, замороженных стеклах, полимерной матрице [6]. Однако эти способы не позволяют получать устойчивые агрегаты. Получение же пленок без стабилизирующего полимера может увеличить на порядок концентрацию J-агрегатов в слое и тем самым увеличить оптическую нелинейность пленки. Первые попытки получить тонкие пленки с повышенной концентрацией J-агрегатов показали, что такие пленки обладают еще большей нелинейностью ($\chi^{(3)} \sim 10^{-5}$ ед. СГС), однако образующиеся J-агрегаты оказались неустойчивыми и разрушались из-за кристаллизации в течение 1–2 суток [14].

В работе [14] для стабилизации J-агрегатной формы мы решили использовать PIC с длинными N-алкиль-

*Институт автоматизации и электротехники СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 1; тел: (3832) 333 174; e-mail: fractal@iae.nsk.su; web-site: http://www.iae.nsk.su

**Новосибирский институт органической химии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9; тел: (3832) 343 996; e-mail: vsh@nioch.nsc.ru

ными заместителями. Этот подход основан на предположении о формировании J-агрегатов подобно мицеллообразованию катионных поверхностно-активных веществ [15]. Изменение длины заместителя не приводит к изменению оптических свойств отдельной молекулы, но длина заместителя влияет на взаимное расположение молекул в агрегате. Таким образом, можно воздействовать на способность красителя образовывать молекулярные агрегаты и изменять его структуру [16].

В настоящей работе были использованы синтезированные нами РИС с серией симметричных ($C_2H_5-C_2H_5$ (1a), $C_6H_{13}-C_6H_{13}$ (1b), $C_{10}H_{21}-C_{10}H_{21}$ (1c), $C_{15}H_{31}-C_{15}H_{31}$ (1d), $C_{18}H_{37}-C_{18}H_{37}$ (1e)) и несимметричных ($C_2H_5-C_6H_{13}$ (2a), $C_2H_5-C_{10}H_{21}$ (2b), $C_2H_5-C_{15}H_{31}$ (2c), $C_2H_5-C_{18}H_{37}$ (2d)) N-алкильных заместителей [17]. Спектры поглощения РИС с заместителями 1a–1e и 2a–2d в органических растворах при концентрации, меньшей 10^{-3} моль/л, не различались между собой, что свидетельствует об отсутствии влияния длины N-алкильного заместителя на оптические свойства отдельной молекулы.

Пленки красителей размером 30×30 мм наносились на стеклянные подложки из растворов органических красителей (ацетонитрила или дихлорэтана) методом центрифугирования. Обнаружено, что в пленках, полученных из РИС с заместителями 1c–1e, J-пик не наблюдался. По мере увеличения длины алкильного заместителя в пленке образуются так называемые H-агрегаты, которые характеризуются широкой экситонной полосой, смещенной в высокочастотную сторону относительно пика поглощения мономера красителя.

Эксперименты показали, что пленки с образованием J-агрегатов формируются только для РИС с серией N-алкильных заместителей 1a, 1b, 2a–2d. С ростом длины заместителей 2a–2d наблюдается тенденция к спонтанному образованию J-агрегатов, обусловленная увеличением числа мономеров, перешедших в агрегатную форму. Это хорошо проявляется при получении пленок из растворов с низкой концентрацией красителя (рис.1), где РИС с заместителем 2b практически не дал J-агрегатной формы, в то время как РИС с заместителями 2c и 2d дают такую форму, причем J-пик для РИС с заместителем 2d заметно больше. Характерные ширины J-пику составили ~ 230 см $^{-1}$ и практически не различались для исследованных агрегатов.

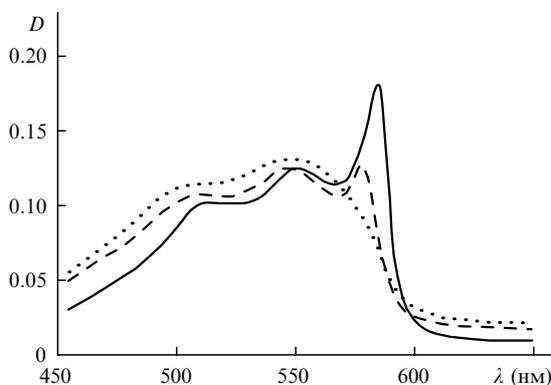


Рис.1. Зависимости оптической плотности D пленок J-агрегатов от длины волны λ для РИС с заместителями 2b (пунктирная кривая), 2c (штриховая кривая), 2d (сплошная кривая). Пленки получены из раствора ацетонитрила при концентрации красителя 10^{-3} моль/л. Скорость центрифугирования 3000 об./мин.

Пленки J-агрегатов РИС с алкильными заместителями 2b–2d более устойчивы, чем для РИС с заместителем 1a. Они сохраняются при комнатных температурах длительное время (более полугодя). По мере хранения этих пленок J-пик постепенно нарастает. Этот процесс становится заметным с увеличением относительной влажности воздуха. При выдерживании данных пленок во влажной атмосфере в течение трех суток и более отношение оптической плотности J-пика к плотности в пике поглощения мономера возрастало приблизительно на 50%. При этом J-пик сдвигался в зависимости от длины заместителя в среднем на 4 нм в коротковолновую сторону. Такое спектральное поведение J-пика наблюдалось для пленок J-агрегатов РИС с заместителями 2b–2d. Возможно, что причиной данного эффекта являются гидрофобные свойства красителя, которые усиливаются с длиной алкильного заместителя.

Нами были исследованы оптические и нелинейно-оптические свойства стабильных пленок J-агрегатов РИС с алкильными заместителями 2a–2d. Замечено, что J-агрегаты РИС с заместителем 2a имеют J-пик вблизи 578–579 нм, в то время как для J-агрегатов РИС с заместителем 2d он смещается в область 585–587 нм. J-пик для J-агрегатов РИС с заместителями 2b, 2c занимает промежуточное положение, которое зависит от условий нанесения пленки. Основываясь на том, что сдвиг J-пика в экситонной модели для одномерных агрегатов задается энергией диполь-дипольного взаимодействия соседних молекул в агрегате [18], такое поведение пика поглощения, по-видимому, можно связать с модификацией геометрической структуры агрегата, приводящей к изменению энергии диполь-дипольного взаимодействия соседних молекул в агрегате.

3. Структура тонких пленок J-агрегатов

Недавние достижения в атомной силовой микроскопии (АСМ) сделали возможным наблюдение структуры J-агрегатов in situ. Такие исследования для образцов с высокой интенсивностью J-пика были проведены для пленок J-агрегатов РИС с заместителем 2d. На рис.2 показано АСМ-изображение пленки, полученной центрифугированием раствора красителя на стеклянной подложке. Видно, что J-агрегаты имеют вид хаотически рас-

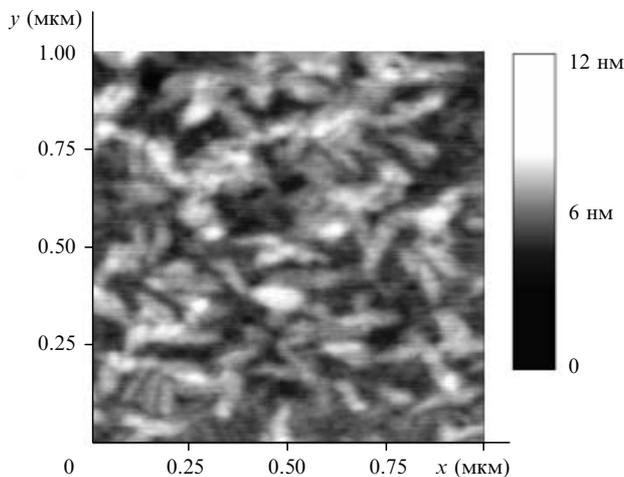


Рис.2. АСМ-изображение (размером 1×1 мкм) пленки J-агрегатов РИС с заместителем 2d.

положенных сигарообразных структур. Их средний размер изменяется от 80 до 110 нм в длину, от 40 до 60 нм в ширину и от 6 до 12 нм в высоту. Эти структуры отличаются от наблюдаемых ранее с помощью микроскопии ближнего поля нитевидных структур [7]. Они также отличаются от наблюдаемых островковых листообразных структур J-агрегатов, имеющих место на границе раздела поверхности водного раствора PIS хлорида и слюды [19]. Наблюдаемые сигарообразные структуры возникают, по-видимому, в результате слипания нитеобразных мицелл в многослойные ленточные мицеллы. Такой процесс известен в литературе и описан для спаренных катионных N-алкильных поверхностно-активных веществ [20].

4. Дисперсия оптических постоянных пленок J-агрегатов

Для различных приложений пленок J-агрегатов необходимо знать их оптические константы (дисперсию комплексного показателя преломления $n = n_0 - ik$). Оптические константы тонких пленок можно измерять, используя методики фотометрии, поляриметрии, эллипсометрии [21–24]. Мы применили эллипсометрический метод. Измерения дисперсии оптических постоянных пленки и ее толщины проводились на спектральном эллипсометре, разработанном в Институте физики полупроводников СО РАН [25].

Нами измерялись дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения тонких пленок, нанесенных на кремниевую подложку или подложку из плавленого кварца. В случае измерений пленок на кварцевой подложке отражение от чистой поверхности подложки устранялось прикладыванием темной бумаги с иммерсионной жидкостью.

Толщины пленок определялись с помощью АСМ-микроскопии и спектральной эллипсометрии. Используемая в дальнейших расчетах толщина пленки бралась из эллипсометрических измерений. Погрешность определения показателя преломления и коэффициента поглощения составляла ± 0.01 , а погрешность определения толщины пленки – 0.5 нм. Дисперсионные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения для пленки J-агрегатов PIS с заместителем 2d приведены на рис.3. Для пленок с другими J-агрегатами при-

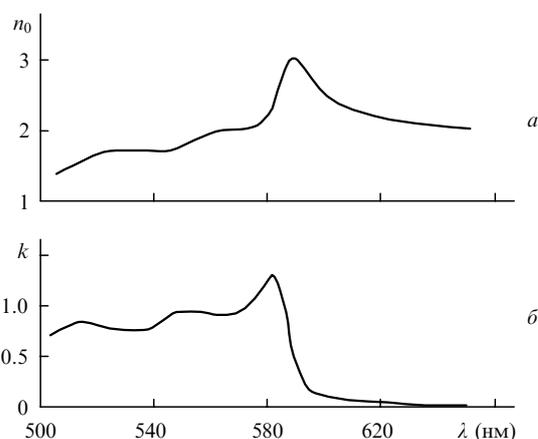


Рис.3. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей показателя преломления от длины волны для пленки J-агрегатов PIS с заместителем 2d на подложке кремния. Толщина пленки 16 нм.

веденные зависимости подобны по форме и приблизительно совпадают. В длинноволновой области, где пленка прозрачна, наблюдается нормальная дисперсия (рис.3,а). В диапазоне 500–570 нм наблюдается аномальная дисперсия, которая в J-полосе максимальна. Интересно отметить, что в этой области спектра показатель преломления пленки значительно превышает показатели преломления плавленого кварца и оптического стекла.

Коэффициент поглощения пленки J-агрегатов показан на рис.3,б. Полоса поглощения в области 584.5 нм связана с J-пиком. Коэффициент поглощения в максимуме $\alpha_0 = 4\pi k/\lambda$ составляет $\sim 2.4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$.

5. Дисперсия нелинейной восприимчивости пленок J-агрегатов

Методом Z-сканирования [26,27] и методом пробного поля нами была исследована серия образцов пленок с J-агрегатами с заместителями 2b–2d при толщине пленки ~ 30 нм. Измерения проводились при комнатной температуре и приблизительно постоянной влажности воздуха. Установлено, что изменение коэффициента поглощения пленок α пропорционально интенсивности импульса излучения до $I \simeq 2 \text{ МВт/см}^2$ (исследования проводились при использовании наносекундных импульсов). При большей интенсивности наступает насыщение, а при $I \simeq 5 \text{ МВт/см}^2$ пленки прогорали. Ненасыщенные нелинейные коэффициенты поглощения β для исследованных образцов практически не различались и составляли в максимуме примерно -0.025 см/Вт (β определяется из соотношения $\alpha = \alpha_0 + \beta I$). Такому значению β соответствует $\text{Im}\chi^{(3)} = \lambda c n_0^2 / (640\pi^3) = -1.3 \cdot 10^{-5}$ ед. СГС, где $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ – скорость света, $n_0 = 2.5$, λ – длина волны света в вакууме в метрах. В ряде работ [6, 12, 28] было показано, что оптическая нелинейность J-агрегатов PIS обладает инерционностью менее 1 пс.

Измерения β , проведенные с помощью метода Z-сканирования, показали, что его максимальное изменение наблюдается вблизи J-пика и обусловлено нелинейным просветлением образца. Однако было обнаружено, что при изменении интенсивности пик просветления может сдвигаться в пределах 1.4–2.0 нм в коротковолновую сторону. Характерная дисперсионная зависимость $\chi^{(3)}(\lambda)$ показана на рис.4. Видно, что $\text{Im}\chi^{(3)}(\lambda)$ наряду со значительной отрицательной частью содержит неболь-

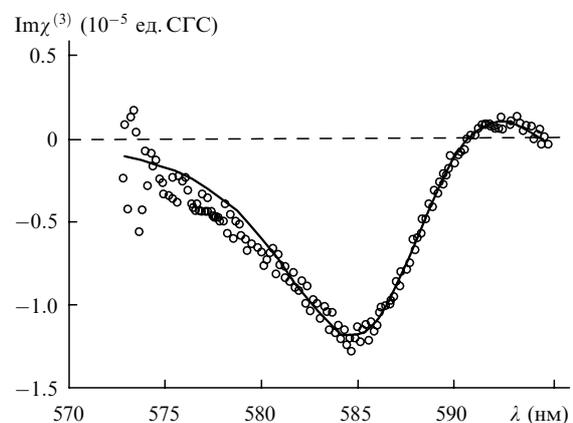


Рис.4. Дисперсия $\text{Im}\chi^{(3)}$ для пленки J-агрегатов PIS с заместителем 2d. Точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – зависимость, полученная методом подгонки для четырехуровневой системы с использованием формулы (5) из работы [27].

шую положительную часть. Пик наведенного затемнения сдвинут в стоксову сторону на $\sim 4.4 - 5.5$ нм относительно положения J-пика. С ростом интенсивности наблюдается его увеличение.

Регистрируемые спектральные зависимости в нелинейном спектре поглощения (в частности, наблюдаемое нелинейное затемнение с длинноволновой стороны от J-пика) невозможно объяснить, опираясь на двухуровневую модель агрегата. На необходимость учета дополнительных переходов в агрегате указывали многие авторы [28–30].

Особенности нелинейного спектра поглощения можно объяснить на основе четырехуровневой модели переходов экситона в агрегате [27]. Просветление связывается с насыщением поглощения на переходе из основного экситонного состояния в первое возбужденное. Релаксация населенности происходит как в основное, так и в нижележащее состояние. Сравнение теоретической кривой, рассчитанной с помощью формулы (5) из работы [27] методом подгонки, и экспериментальной зависимости свидетельствует о хорошем согласии теоретического описания с экспериментом (рис.4). Из анализа полученных результатов следует, что для J-агрегатов P1C с заместителями 2с, 2d пик просветления оказывается уже, чем это следует из модели насыщения однородно-уширенного перехода. Пик же наведенного затемнения можно связать с экситон-экситонным взаимодействием [31].

6. Заключение

Таким образом, проведенные исследования синтезированных P1C с N-алкильными заместителями позволили установить, что длина заместителя влияет на структуру и устойчивость молекулярного агрегата. Было показано, что устойчивые J-агрегаты в виде субмикронных пленок образуются только для P1C с длинными несимметричными заместителями. Определены дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения устойчивых пленок J-агрегатов. Измерены величина и дисперсия мнимой части кубической восприимчивости для пленок J-агрегатов. В максимуме просветления J-пика для всех исследованных образцов $\text{Im}\chi^{(3)}$ составило приблизительно -10^{-5} ед. СГС при толщине пленки, много меньшей длины волны света. Обнаруженные спектральные особенности зависимости $\text{Im}\chi^{(3)}(\lambda)$ хорошо описываются в рамках четырехуровневой модели экситонных переходов в агрегате.

Авторы выражают благодарность С.Г.Раутиану, С.Дэнэ (S.Daehne) и Л.Дэнэ (L.Daehne) за плодотворные

дискуссии, а также С.Стефано (S.Stefano) за измерения на атомном силовом микроскопе.

Данная работа была поддержана INTAS (грант №97-10434), программой «Лазерная физика» Министерства науки и технологий и грантом NWO 2001.

1. Nakamura S., Ueno Y., Tajima K. *IEEE Photon.Technol.Letts*, **11**, 1575 (1998).
2. Kobayashi H., Takahashi R., Matsuoka Y., Iwamura H. *Electron. Letts*, **34**, 908 (1998).
3. Yeo D.H., Yoon K.H., Kim H.R., Kim S.J. *IEEE J. Quantum Electron.*, **37**, 824 (2001).
4. Melo A.M., Lima J.L.S., Sombra A.S.B. *Optics Comms*, **186**, 87 (2000).
5. Furuki M., Tian M., Sato Y., Pu L.S. *Appl.Phys.Letts*, **77**, 472 (2000).
6. Kobayashi T. *J-aggregates* (Singapore, World Scientific Publ., 1996, с. 227).
7. Higgins D.A., Barbara P.F. *J.Phys.Chem.*, **99**, 3 (1995).
8. Kobayashi T., Misawa K. *J.Lumin.*, **72**, 38 (1997).
9. Sugiyama S., Yao H., Matsuoka O., Kawabata R., Kitamura N., Yamamoto S. *Chem. Letts*, **1**, 37 (1999).
10. Wang Y.J. *Opt.Soc.Amer.B*, **8**, 981 (1991).
11. Богданов В.А., Викторова Е.Н., Куля С.В. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **53**, 100 (1991).
12. Журавлев Ф.А., Орлова Н.А., Шелковников В.В. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 264 (1992).
13. Gadonas R., Feller K.-H., Pugzlys A. *Optics Comms*, **112**, 157 (1994).
14. Shelkovnikov V.V., Zhuravlev F.A., Orlova N.A., Plekhanov A.I. *J.Material Chemistry*, **5**, 1331 (1995).
15. Pavlik A., Kirstein S., De Rossi U., Daehne S. *J.Phys.Chem.*, **101**, 5646 (1997).
16. De Rossi U., Moll J., Spieles M. et al. *J.Prakt.Chem.*, **337**, 203 (1995).
17. Orlova N.A., Kolchina E.F., Zhuravlev F.A. et al. *J.Heterocyclic Compounds* (to be published).
18. McRae E.G., Kasha M. In: *Physical processes in radiation biology* (N.Y., Academic Press. 1964).
19. Sugiyama S., Yao H., Matsuoka O., Kawabata R., Kitamura N., Yamamoto S. *Chem.Letts*, **1**, 37 (1999).
20. Oda R., Huc I., Homo J.-C. et al. *Langmuir*, **15**, 2384 (1999).
21. Heavens O.S. *Optical properties of thin solid films* (N.Y., Dover, 1991).
22. Abeles F. *Prog.Opt.*, **2**, 251 (1963).
23. Борн М. Вольф Э. *Основы оптики* (М., Наука, 1970).
24. Azzam R.M.A., Bashara N.M. *Ellipsometry and polarized light* (Amsterdam, North-Holland, 1977).
25. Швец В.А., Рыхлинский С.В. *Автометрия*, № 1, 5 (1997).
26. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Optics Letts*, **14**, 955 (1989).
27. Марков Р.В., Плеханов А.И., Раутиан С.Г. и др. *Оптика и спектроскопия*, **85**, 643 (1998).
28. Minoshima K., Taiji M., Misawa K. et al. *Chem.Phys.Letts*, **218**, 67 (1994).
29. Spano F.C., Mukamel S. *Phys.Rev.A*, **40**, 5783 (1989).
30. Knoester J. *Phys.Rev.A*, **47**, 2083 (1993).
31. Markov R.V., Plekhanov A.I., Shelkovnikov V.V., Knoester J. *Phys.Stat.Sol.*, **221**, 529 (2000).